I294306
（此處由本局於收文時黏貼條碼）

公告本

840917

發明專利說明書

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：92114298

※申請日期：92 年 05 月 27 日　　※IPC 分類：B01D53/60

壹、發明名稱：

(中) 可與熱式ＮＯｘ移除法併用之以二氧化氯氧化ＮＯｘ的方法

(外) Oxidation of NOx's with chlorine dioxide in combination with a thermal NOx removal process

貳、申請人：(共 1 人)

1.姓　名：(中) 艾克頌美孚研究工程公司
(外) ExxonMobil Research and Engineering Co.
代表人：(中) 1.潔西嘉・奈其曼
(外) 1.Nacheman, Jessica R.
地　址：(中) 美國新澤西州安南達二十二路東一五四五號
(外) 1545 Route 22 East, Annandale, NJ 08801- 0900, U.S.A.
國籍：(中英) 美國　U.S.A.

參、發明人：(共 9 人)

1.姓　名：(中) 特莉莎・泰克斯
(外) Takacs, Theresa J.
地　址：(中) 美國維吉尼亞州亞歷山卓舊布蘭佛特廣場六一〇九號
(外) 6109 Old Brentford Court, Alexandria, VA 22310, U. S. A.

2.姓　名：(中) 羅伯特・貝莫
(外) Balmer, Robert G.
地　址：(中) 美國新澤西州格倫卡頓納史利克路六十八號
(外) 68 Sliker Road, Glen Gardner, NJ 08826, U. S. A.

3.姓　名：(中) 包伊德・赫斯特
(外) Hurst, Boyd E.
地　址：(中) 美國德州恆柏阿塔西塔河路八三四二號
(外) 8342 Atascocita Lake Way, Humble, TX 77346, USA

4.姓　名：(中) 威廉・麥隆林
(外) McLaughlin, William Joseph

地　址：（中）美國德州休士頓水牛快速道路三一二一號六二〇九號公寓
（外）3121 Buffalo Speedway, Apt. 6209, Houston, TX 77098, U.S.A.

5.姓　名：（中）大衛・耐特
（外）Knight, David G.
地　址：（中）美國吉尼亞州費爾費克斯陳橋路三八六三號
（外）3863 Chain Bridge Road, Fairfax, Virginia 22030, USA

6.姓　名：（中）約翰・科尼克
（外）Cunic, John D.
地　址：（中）美國新澤西州丹維爾舊米爾大道十三號
（外）13 Old Mill Drive, Denville, NJ 07834- 9532, U. S. A.

7.姓　名：（中）亨利・蕭
（外）Shaw, Henry
地　址：（中）美國新澤西州史考奇平原蓋瑞廣場二號
（外）2 Gary Court, Scotch Plains, NJ 07076, U. S. A.

8.姓　名：（中）楊禎祿
（外）Yang, Chen-Lu
地　址：（中）美國新澤西州密爾伯恩瑞克特街四十三號
（外）43 Rector Street, Millburn, NJ 07041, U. S. A.

9.姓　名：（中）顧頻
（外）Gu, Pin
地　址：（中）美國新澤西州柏維亥克爾街七十八號
（外）78 Heckel Street, Belleville, NJ 07109, U. S. A.

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.美國　；2003/05/01；10/427,225 ☑無主張優先權
2.美國　；2002/06/05；60/386,492 ☑有主張優先權
3.美國　；2002/06/05；60/386,560 ☑有主張優先權
4.美國　；2003/01/24；60/442,268 ☑有主張優先權

地　址：（中）美國德州休士頓水牛快速道路三一二一號六二〇九號公寓
（外）3121 Buffalo Speedway, Apt. 6209, Houston, TX 77098, U.S.A.

5.姓　名：（中）大衛・耐特
（外）Knight, David G.
地　址：（中）美國吉尼亞州費爾費克斯陳橋路三八六三號
（外）3863 Chain Bridge Road, Fairfax, Virginia 22030, USA

6.姓　名：（中）約翰・科尼克
（外）Cunic, John D.
地　址：（中）美國新澤西州丹維爾舊米爾大道十三號
（外）13 Old Mill Drive, Denville, NJ 07834- 9532, U. S. A.

7.姓　名：（中）亨利・蕭
（外）Shaw, Henry
地　址：（中）美國新澤西州史考奇平原蓋瑞廣場二號
（外）2 Gary Court, Scotch Plains, NJ 07076, U. S. A.

8.姓　名：（中）楊禎祿
（外）Yang, Chen-Lu
地　址：（中）美國新澤西州密爾伯恩瑞克特街四十三號
（外）43 Rector Street, Millburn, NJ 07041, U. S. A.

9.姓　名：（中）顧頻
（外）Gu, Pin
地　址：（中）美國新澤西州柏維亥克爾街七十八號
（外）78 Heckel Street, Belleville, NJ 07109, U. S. A.

肆、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.美國　；2003/05/01；10/427,225 ☑無主張優先權
2.美國　；2002/06/05；60/386,492 ☑有主張優先權
3.美國　；2002/06/05；60/386,560 ☑有主張優先權
4.美國　；2003/01/24；60/442,268 ☑有主張優先權

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於減低廢氣流中之 NO_x 濃度的方法。更特別地，本發明係關於減低廢氣流中之 NO_x 濃度的方法，其使廢氣流與選自氨和尿素的還原劑接觸。二氧化氯之後與廢氣流混合，使得二氧化氯將至少一部分存在於廢氣流中的低階 NO_x 氧化成高階氧化物。

【先前技術】

政府法令對於排放標準日趨嚴格迫使精煉業者發展出減低燃燒和產製排放物中之氮氧化物(NO_x)濃度的改良技術。已發展出許多減低燃燒和產製流出物之氮氧化物散逸的方法，例如，Senjo 等人的美國專利案第 3,957,949 號和 Vicard 等人的美國專利案第 6,294,139 號(茲將此二者中所揭示者列入參考)。此外，此技術已經知道藉注入氨而減低燃燒流出物中之 NO_x 濃度的方法，一個使用此技術的專利案是 Lyon 的美國專利案第 3,900,554 號，茲將其中揭示者列入參考。Lyon 專利案之後，有許多專利案和著作係關於將氨注入燃燒排放物中以減低 NO_x 濃度。這樣的專利案包括 Dean 等人的美國專利案第 4,507,269 號和 Tenner 等人的第 4,115,515 號，茲將其中揭示者列入參考。揭示使用氨注射的其他專利案係基於使用動態模型測定注入的氨量。這樣的專利案包括 Dean 等人的美國專利案第 4,636,370、4,624,840 和 4,682,468 號，茲將其中

揭示者列入參考。也有許多專利案和著作係關於將尿素注入燃燒排放物中以減低 NO_x 濃度。涵蓋此技術的一個這樣的專利案是 Arand 等人的美國專利案第 4,208,386 號，茲亦將其中揭示者列入參考。Kim 和 Lee(1996)印行於 Journal of Chemical Engineering of Japan (茲將其中揭示者列入參考)的研究"Kinetics of Nox Reduction by Urea Solution in Pilot Scale Recator", Journal of Chemical Engineering of Japan,29(4),1996,pp.620-626 指出尿素解離成氨和氰尿酸(HNCO)，此二者於自由基反應的兩個相關環節中皆作爲 NO 還原劑。

但來自燃燒單元和產製流的流出物(如：流化催化裂解單元的再生器廢氣)仍有 NO_x 來自精煉器。大多數的精煉器中，流化催化裂解程序單元配備濕氣體滌氣裝置以移除磨損的觸媒細粒，此提供精煉業者額外之減低 NO_x 散逸至某程度的優點，這是因爲濕氣體滌氣裝置也會滌除來自流化催化裂解程序單元的濕氣流中的 NO_2 之故。但使用這些滌氣裝置無法完全有效減低 NO_x 散逸，這是因爲已有之經滌氣和／或飽和氣體系統(如：燃燒單元(如：流化催化裂解單元)上的濕氣體滌氣裝置)中，廢氣基本上含有 NO 和 NO_2。可藉滌氣移除 NO_2，但無法滌除 NO。NO 無法藉滌氣移除的原因在於：這些廢氣流中所含有的 NO_x 大多是 NO。例如，被送至濕氣體滌氣裝置之流化催化裂解單元的廢氣中的 NO_x 基本上約 90%是 NO。

因此，許多精煉業者實驗和實施技巧以將 NO_x 氧化

成高階氧化物，這些技巧符合混合結果。目前所用的大多數技巧包含須要長反應時間的化學品，此處理單元中製造出其他問題。這樣的問題包括，如，構築材料腐蝕、處理單元之廢水的問題，及移除 SO_x 的問題。例如，此技術已經知道在濕氣體滌氣液中添加亞氯酸鈉($NaClO_2$)以便將 NO_x 氧化成高階氧化物(如：NO_2 和 N_2O_5，其爲水溶性且可自處理系統移除，基本上分別以硝酸鹽和亞硝酸鹽形式移除。這些高階氧化物於水中之溶解度述於 J.B.Joshi, V.V.Mahajani and V.A.Juvekar, "Invited Review : Absorption of NO_x Gases," Chemical Engineering Communication, Vol.33 pp 1-92，茲將其中所述者列入參考。

但在滌氣液體中添加亞氯酸鈉有其缺點。例如，亞氯酸鈉是昂貴的化學品且會被副反應所消耗，例如，SO_x 氧化成高階硫氧化物(如：SO_2 至 SO_3)。因此，因爲亞氯酸鈉無法選擇性地將 NO_x 氧化成高階氮氧化物，所以習用方法於滌氣液體中使用高濃度亞氯酸鈉，達到所欲之減低 NO_x 的效果。這些高濃度亞氯酸鈉導致氯化物含量高，此會導致滌氣裝置構築材料腐蝕。

因此，此技術對於移除廢氣流中之 NO_x 之符合經濟的方法有需求存在。

【發明內容】

根據本發明，提出一種移除含有 SO_x 的廢氣流中所含

NO_x 的方法，此廢氣流中含有低階和高階氧化物，此方法包含：

a) 形成還原劑(選自氨和尿素)和易氧化的氣體之混合物，其量爲有效量，會以預定量減低該廢氣流中之 NO_x 濃度；

b) 該混合物於一個點注入該廢氣流中，其中該含有 SO_x 的廢氣流溫度低於約 1600℉；

c) 移除存在於該廢氣流中之至少一部分 SO_x；

d) 有效量的二氧化氯與該廢氣流於前述步驟 c)的下游處混合，藉此將存在於該廢氣流中之至少一部分低階 NO_x 氧化成高階氧化物；及

e) 藉選自鹼溶液吸收、還原溶液吸收、以水滌氣、氨注射和催化性轉化的方法，移除至少一部分該高階氧化物。

本發明的另一實施例中，使用濕氣體滌氣分離滾筒的噴嘴，使二氧化氯與含 SO_x 的廢氣流混合。

本發明的另一實施例中，有效量還原劑和易氧化的氣體於 FCCU 的熱回收裝置上游單一位置注入已有的再生器塔頂管線中。

本發明的另一實施例中，有效量還原劑和易氧化的氣體於 FCCU 的熱回收裝置上游多處同時注入已有的再生器塔頂管線中。

本發明的另一實施例中，易氧化的氣體是氫，還原劑是氨。

【實施方式】

詳細說明

此處所謂的 NO_x 或氮氧化物是指可能存在於廢氣中之氮的各式各樣氧化物。因此，所謂氮的所有各式各樣氧化物包括，但不限於，一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、過氧化氮(N_2O_4)、五氧化氮(N_2O_5)及它們的混合物。但是因爲 NO 基本上佔實施所提出之發明的燃燒廢氣中所存在的氮氧化物的 90%以上，所以此亦指一氧化氮(NO)。因此，所提出的方法特別係關於 NO 之減低和控制。同樣地，此處交替使用的煙道氣、濕氣體、燃燒流出物、燃燒廢氣流出物、廢氣和廢氣流名稱是指相同之經滌氣和／或飽和的氣流。同樣地，濕氣體滌氣裝置、滌氣裝置和滌氣器名稱有時也交替使用。亦應注意到，此處所謂的"高階氧化物"是指任何 NO_x，其中"x"是二或以上。

同樣地，此處所謂的有效量二氧化氯是將存在於廢氣流中之至少一部分(約 10 體積%)可氧化的 NO_x 予以氧化的量，例如，約 10 體積%至約 80 體積%，以約 40 體積%至約 90 體積%爲佳，約 50 體積%至約 99 體積%更佳，最佳情況是指實質上所有存在於廢氣流中的低階 NO_x 被氧化成高階氮氧化物。

描述還原劑和易氧化的氣體之混合時，所謂的混合爲廣義定義。因此，混合是指於所欲莫耳比，儘量使還原劑和易氧化的氣體與廢氣流中的 NO_x 之局部接觸最大。任

何適當的混合技巧可用以達到此目的。這些技巧包括，但不限於，使用載氣與還原劑和/或易氧化的氣體以有助於更均勻的混合；將還原劑、易氧化的氣體和載氣之事先混合的氣流注入廢氣流中；或者，將還原劑與載氣流和易氧化的氣體與載氣流分別注入廢氣流中。注射之前的適當混合技巧、方法或方式的非限制例包括抽取還原劑、易氧化的氣體和載氣通過獨立管線，進入一個通用槽或進入注射管線至廢氣流，使得兩種物劑和載氣混合並朝向注射點。

本發明提出一種成本有效方式，藉此，精煉業者可自廢氣流移除 NO_x。NO_x 以氧化成高階氧化物得以有效地自煙道氣流移除 NO_x，這是因爲高階氮氧化物(如：NO_2 和 N_2O_5)具水溶性，可以硝酸鹽或亞硝酸鹽形式自系統移出。因此，所提出的方法包含形成還原劑和易氧化的氣體之以預定量有效減低廢氣流中之 NO_x 的量之混合物，移除至少一部分存在於氣流中的 SO_x，及添加有效量的二氧化氯至廢氣流中，藉此將廢氣流中所含一部分 NO_x 氧化成高階氧化物(如：NO 氧化成 NO_2)。之後可藉選自鹼溶液吸收、還原溶液吸收、滌氣用氨注射、催化性轉化和以水吸收的方法移除此高階氧化物。

本發明特別適用於減低流化催化裂解單元(FCCU)程序流中的 NO_x 濃度。流化催化裂解是一種重要且廣泛應用的精煉程序。催化裂解法基本上將重質油轉化成較輕質產物(如：汽油)。流化催化裂解(FCC)法中，產生的細粒觸媒連續循環於裂解反應器和觸媒再生器之間。反應器平

均溫度約 900-1000℉，進料平均溫度約 500-800℉。反應器和再生器一併構成催化裂解單元的主要構件。FCC 程序單元爲此技術所習知，Swan 等人的美國專利案第 5,846,403 號(茲將其中所述者列入參考)更詳細地討論這樣的單元。

就觸媒壽命和有效性而言，再生器特別重要，這是因爲在流化催化裂解期間內，含碳沉積物(焦炭)形成於觸媒上，其實質上降低其活性。之後，觸媒基本上於再生器中燒掉至少一部分焦炭地經再生處理以再度恢復其效能。此基本上藉由將空氣或具可燃量氧的其他氣體以足以使得使用過的觸媒顆粒流化的速率注入再生器中而達成。觸媒顆粒上所含的一部分焦炭於再生器中燃燒，得到經再生處理的觸媒顆粒。典型再生器溫度由約 1050℉至約 1450℉，再生器廢氣的離開溫度通常由約 1200℉至約 1500℉。

再生處理之後，觸媒顆粒循環回到反應器。再生器廢氣通常進入其他程序，如：熱回收裝置、細粒移除裝置、一氧化碳燃燒／熱回收單元(COHRU，如前述者，其用以將 CO 轉化成 CO_2 及回收可資利用的燃料能量)及 SO_x 移除裝置。

本發明的一個較佳實施例中，初 NO_x 移除步驟移除存在於廢氣流中的至少一部分 NO_x，藉此減低將存在於廢氣流中剩餘 NO_x 予以氧化所須的二氧化氯量。第一個移除步驟中，自廢氣流移除的預定量的 NO_x。此預定量基本上是至少約 10 體積%，以超過約 30 體積%爲佳，超過約

50 體積%更佳，超過約 70 體積%最佳，此以程序流中存在的 NO_x 總體積計。

使用有效量還原劑(選自尿素和氨)移除 NO_x。以氨爲佳。有效量還原劑是指還原劑量會以預定量減低 NO_x 濃度。還原劑有效量基本上約 0.5-12 莫耳還原劑 / 莫耳 NO_x，以約 0.5-8 莫耳還原劑 / 莫耳 NO_x 爲佳。使用 1-4 莫耳還原劑 / 莫耳 NO_x 最佳。應注意到本發明使用還原劑和易氧化的氣體。

咸信自由基反應的複雜關係會使得 NO_x 與本還原劑和易氧化的氣體進行非催化還原反應。不希望限於理論，發明者相信總結果以下列兩個競爭反應表示：

式 1： $NO + NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O$ (還原反應)

式 2： $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O$ (氧化反應)

使用尿素作爲還原劑，將氰尿酸(HNCO)和氨引至方法中。如 Lee 和 Kim(1996)的文獻所示者，氰尿酸作爲 NO 的還原劑，亦與式 1 和 2 中所示 $NO\text{-}NH_3\text{-}O_2$ 化學交互作用。雖然未全然瞭解氰尿酸還原法，且不希望限於理論，本發明者相信一莫耳尿素解離釋出一莫耳氨和一莫耳氰尿酸。Kim 和 Lee 研究的實驗數據(1996)指出氰尿酸以符合化學計量的方式將 NO 還原成元素氮和水，其與 NO 的莫耳比是 1：1。因此，通常，所用尿素之相對於 NO 之莫耳比約是氨之有效莫耳比的一半。

式 1 的還原反應於 1600℉-2000℉進行。高於 2000℉，式 2 的反應佔優勢。因此，實施本發明時，希望操作溫度低於約 2000℉。但使用本發明時，操作溫度低於約 1600℉時，式 1 反應佔優勢。本發明者意外發現到，溫度低於約 1600℉時，只有注入易氧化的氣體(如：氫)，式 1 所示還原反應才能有效低減低 NO_x。應注意到，隨著程序流溫度的降低，驅動還原反應所須的易氧化氣體量提高。但本發明者測定得知，此處提出之易氧化的氣體的莫耳比可於有效操作溫度範圍低於約 1600℉，甚至低於約 1300℉時使用，而還原反應有利於式 1。此使得本發明特別適用以減低 FCCU 再生器廢氣中的 NO_x 濃度，這是因爲再生器廢氣流溫度通常低，低於約 1600℉之故。但應瞭解到，本發明亦可有效地於介於約 1200℉至約 1600℉之間的任何溫度範圍操作。

易氧化的氣體用以驅動 NO_x 還原反應。有效量的易氧化氣體是其量能夠使本發明之還原劑以預定量有效減低 NO_x 濃度。莫耳比約 1：1 至約 50：1 莫耳易氧化的氣體/莫耳還原劑視爲易氧化的氣體的有效量，以高於約 10：1 至約 40：1 爲佳，約 11：1 至約 40：1 較佳，約 15：1 至約 30：1 最佳。所用的確實莫耳比視廢氣流溫度、廢氣流組成、用以使易氧化的氣體與載氣、還原劑和帶有 NO_x 的氣流混合的注射裝置效能及所用還原劑而定。因此，就選定廢氣流而言，最有效之易氧化的氣體與還原劑莫耳比在 1：1 至 50：1 範圍內。易氧化的氣體的注入速率

使得易氧化的氣體與還原劑的莫耳比大於 10：1，此一部分由廢氣流(如：再生器廢氣)中的低氧濃度構成。例如，這樣的流體基本上含有低於約 1.5 體積%O_2。

還原劑和易氧化的氣體於至少一部分存在於廢氣流中的 SO_x 被移除之處之前引至廢氣流中。此處，廢氣流自再生器流至下一個處理設備(基本上是 COHRU)，必須具有以廢氣流體積計之高於約 0.1 體積%氧。程序氣流含有至少約 0.4 體積%爲佳，以約 0.4 至約 1.5 體積%更佳。因此，方法的此階段特別適用以處理流化催化裂解單元的再生器廢氣。較佳情況中，還原劑和易氧化的氣體注入與 FCCU 有關的一氧化碳燃燒／熱回收單元，之後直接注入流化催化裂解單元("FCCU")再生器頂餾管線。更佳情況中，還原劑和易氧化的氣體儘可能接近再生器出口處地直接引至再生器頂餾管線。此實施例中，還原劑和易氧化的氣體可以同時自沿著再生器頂餾管線的多個點引至再生器頂餾管線中。

因爲易氧化的氣體和還原劑用量相對於再生器廢氣流基本上是小百分比，基本上低於約 0.5 體積%(以流體體積計)，以僅使用有效量的易取得和相對價廉的載體材料爲佳。載體材料的非限制例包括空氣和水蒸汽；但可以使用對於 NO_x 減低無不利影響或者其本身所助於抑制所不欲發散的任何載體材料。因此，混合有效量的還原劑和／或易氧化的氣體，之後與載體材料混合，或者於含有載體材料的管線中混合。較佳情況中，還原劑／易氧化的氣體混

合物注入導引載體材料的管線中。

所謂的有效量載體材料是指載體材料量使還原劑和易氧化的氣體及程序流的混合程度足夠，即，使兩種物劑與欲減低的 NO_x 之接觸最大化。

再生器廢氣基本上亦含有觸媒細粒。藉此技術中已知的任何適當方式，可自再生器廢氣移除這些觸媒顆粒。但咸信再生器廢氣中存在的觸媒細粒有助於 NO_x 還原反應。因此，以有一些觸媒細粒存在(雖非實施本發明必要者)爲佳，以有助於 NO_x 還原反應及減低易氧化的氣體需求量。

本發明的一個較佳實施例中，有效量的還原劑和易氧化的氣體(以與有效量載體材料爲佳)直接注入再生器出口頂餾管線中。因此，存在的頂餾管線作爲 NO_x 還原反應的反應區，藉此免除增添昂貴的處理設備以進行此方法的必要性。注射混合物以介於 COHRU 和再生器之間注入爲佳。注射點以儘可能接近再生器廢氣出口處爲佳，以使得接近再生器出口處的較高溫度得以被利用，藉此降低達到所欲 NO_x 減低程度的易氧化的氣體所須用量。亦有利的情況是，儘量提高還原劑和易氧化的氣體於 NO_x 還原反應的停留時間。

另一實施例中，使用沿著再生器頂餾管線的至少二個(以多個爲佳)注射點。有效量的還原劑和易氧化的氣體(以亦與有效量的載體材料爲佳)注入這些多個注射點，這些注射點基本上介於 COHRU 和再生器之間。較佳情況中

，所有的注射同時進行。因此，存在的再生器餾頂管線再度作爲 NO_x 還原反應的反應區，藉此消除增添昂貴處理設備以實施本發明的必要性。較佳情況中，同時注射發生於儘可能接近再生器廢氣出口處。但多個注射點亦以有間隔爲佳，以使得在注射點之間有適當的停留時間，以獲致使用多重注射點所能達到的效果。如前述者，儘量提高還原劑和易氧化的氣體在頂餾管線中的停留時間，以完成此反應。

此技術已經知道將亞氯酸鈉添加至滌氣液中，此述於美國專利案第 6,294,139 號，已將其中所揭示者列入參考。但在大多數情況中，實際將 NO_x 氧化成高階氧化物(如：NO 至 NO_2 和／或 N_2O_5)的物劑是二氧化氯而非亞氯酸鈉。因此，亞氯酸鈉基本上與會引發鈉離子和二氧化氯之不對稱反應的酸性組份注入廢氣流中。

二氧化氯使亞氯酸鈉進行不對稱反應之後，亦將 SO_x 氧化成高階氧化物。此非所欲氧化反應迫使相當高量的亞氯酸鈉注入廢氣流中，以使廢氣流的 NO_x 量減低令人滿意的量。如前所討論者，這些高量亞氯酸鈉具有使程序單元硬體(如：滌氣裝置)腐蝕的所不欲效應，引發與廢水處理有關的問題，也會提高物劑總成本。

本發明中所用的二氧化氯在移除存在於廢氣流中的一部分 SO_x 之後，與廢氣流混合。所用 SO_x 移除法非本發明之基礎，可以是任何有效方法。但所提出的本發明之實踐者應在二氧化氯與廢氣流混合之前，將廢氣流中的 SO_x 量

降至低於約 100ppm 爲佳，低於約 50ppm 較佳，低於約 10ppm 更佳。最佳情況是在二氧化氯與廢氣流混合之前，移除實質上所有存在於廢氣流中的 SO_x。適用於此處之 SO_x 移除法的非限制例包括濕脫硫法(如：水滌氣、鹼滌氣、氧化鎂滌氣和氨滌氣)及乾脫硫法(如：使用氧化錳或活性碳)。SO_x 藉濕脫硫法移除爲佳，藉由使用濕氣體滌氣裝置最佳。

移除 SO_x 之後，使二氧化氯與廢氣流混合，精煉業者使用的二氧化氯量僅略高於化學計量。通常，因爲二氧化氯將 NOx 轉化成高階氮氧化物的方法複雜，因此，計算化學計量也同樣複雜。但在不希望受限的同時，咸信二氧化氯將 NO_x 氧化成高階氧化物的一般氧化反應可以下列式表示：

式 1： $5NO + 3ClO_2 + 4H_2O \rightarrow 5HNO_3 + 3HCl$

通常，實施本發明的二氧化氯用量由約 3 至約 8 莫耳 ClO_2 / 約 5 莫耳 NO。精煉業者也可以使用約 4 至約 7 莫耳 ClO_2 / 約 5 莫耳 NO 實施本發明。實踐者以使用略高於化學計量的二氧化氯爲佳，如：約 3 至約 4 莫耳 ClO_2 / 約 5 莫耳 NO_x。

但在一些例子中，滌氣裝置中所含的鹼可中和一部分式 1 中的 HCl。在這樣的情況下，系統的 pH 是鹼性，在不希望受限的同時，本發明者相信二氧化氯將低階氮氧化

物氧化成高階氮氧化物的一般氧化反應可以下列式表示：

式 2： $4NO + 3ClO_2^- + 4OH^- \rightarrow 5HNO_3 + 3HCl$

因此，於鹼性環境中，實施本發明時，二氧化氯用量由約 3 至約 8 莫耳 ClO_2 / 約 4 莫耳 NO。精煉業者可使用約 4 至約 7 莫耳 ClO_2 / 約 4 莫耳 NO 地實施本發明。實踐者以使用略高於化學計量的亞氯酸鈉爲佳，如：約 3 至約 4 莫耳 ClO_2 / 約 4 莫耳 NO_x。

低階氮氧化物氧化成高階氮氧化物之後，自廢氣流移除至少一部分經氧化的 NOx。所提出的本發明之實施例中，氧化反應之後移除約 20 體積%至約 100 體積%高階氮氧化物，以於氧化反應之後移除約 40 體積%至約 80 體積%NO_x的高階氮氧化物爲佳，約 60 體積%至約 90 體積%更佳。

至少一部分這些高階氮氧化物之移除可藉除了亞氯酸鈉吸收以外的任何已知方法達成。這些方法包括，但不限於，使用鹼性溶液(如：苛性鈉水溶液)或還原溶液(如：硫代硫酸鈉水溶液)、催化性轉化及氨和氫注射，此如 Lyon 的美國專利案第 3,900,554 號中所描述者，茲已將其中所述者列入參考。同樣地，此技術也熟知已氧化的 NO_x 化合物(如：NO_2 和 N_2O_5)可溶於水中。這些高階氧化物於水中之溶解度述於 J.B.Joshi, V.V.Mahajani and V.A.Juvekar, "Invited Review : Absorption of NO_x

Gases," Chemical Engineering Communication, Vol.33 pp 1-92，茲將其中所述者列入參考。NO_x 移除步驟的另一非限制例及本發明的最佳實施例包含以水吸收已氧化的 NO_x 化合物。

如所討論者，移除廢氣流中的至少一部分 SO_x，以使用濕氣體滌氣進行爲佳。這些滌氣移除磨損的觸媒細粒和 SO_x。因此，本發明的一個實施例中，經滌氣和/或飽和氣體(有時稱爲煙道氣)與二氧化氯於濕氣體滌氣裝置下游直接接觸。藉由使煙道氣於滌氣裝置之後接觸，因爲廢氣流中與氧化反應競爭的 SO_x 量較少，所以，二氧化氯可氧化較多量 NO_x。此外，將低階氧化物 NO_x 氧化成高階氮氧化物所須的二氧化氯添加率較低，此有利於克服至少一些前述問題，如：硬體腐蝕和廢水處理問題。

所提出的本發明的另一實施例中，二氧化氯與廢氣於與濕氣體滌氣裝置連接的分離滾筒中混合。分離滾筒基本上含有硬體，如：噴嘴 。一個實施例中，被污染的煙道氣被導至濕氣體分離滾筒，二氧化氯由噴嘴噴灑，使得流體與二氧化氯接觸。此二氧化氯可以先與去離子水混合，此去離子水作爲承載流體以使二氧化氯達較佳分散狀態。同樣地，額外量的去離子水可由噴嘴噴灑。所謂額外量的去離水是指去離子水的量足以吸收至少一部分高階氮氧化物。

所提出的本發明的另一實施例中，在 SO_x 移除步驟之後，以將存在於廢氣流中之選定比例的 NO_x 予以氧化所

須量來得多的二氧化氯與廢氣流混合。此額外量的二氧化氯使得精煉設備將 SO_x 移除步驟之後仍留在廢氣流中的任何 SO_x 氧化成高階氧化物。這些 SO_x 高階氧化物可藉任何已知方法移除。

前述描述針對實施本發明的一個較佳方式。嫻於此技術者瞭解其他方式亦能有效地達成本發明之精神。

實例

下列實例說明本方法的有效性，但不欲限制本發明。

實例 1：

於氣泡管柱中測試二氧化氯對於 NO_x 之氧化反應之影響。二氧化氯與含有 1002ppmNO_x 的模擬滌氣液混合。此實驗中，模擬滌氣液進入氣泡管柱的流率是 2 升 / 分鐘，其於管柱中與 1.5 升具氧化力之含 107ppm ClO_2 的水 / 二氧化氯混合。使用熱偶裝置測定此實驗期間內的氣泡管柱溫度，觀察到的溫度是 18℃。

在與具氧化力的溶液混合之前和之後，測定模擬滌氣液中的氮氧化物濃度，藉此得知氣泡管柱中的 NO_x 量。其結果示於下面的附表 1。

附 表 1

來源	化合物	初濃度(莫耳)	終濃度(莫耳)	總終濃度相對於總初濃度之百分比(%)
氣體	NO	0.0017	-	
氣體	NO_2	0.0004	0.0002	
水溶液	NO_2^-	-	-	
水溶液	NO_3^-	-	0.0019	
	總計	0.0021	0.0021	100%

伍、中文發明摘要

發明之名稱：可與熱式 NOx 移除法併用之以二氧化氯氧化 NOx 的方法

一種減低廢水流中之 NO_x 濃度的方法，其使廢氣流與選自氨和尿素的還原劑接觸，以及，之後以二氧化氯將存在於廢氣流中的低階 NO_x 氧化成高階氧化物。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

OXIDATION OF NO_X'S WITH CHLORINE DIOXIDE IN COMBINATION WITH A THERMAL NO_X REMOVAL PROCESS

A process for reducing NO_x concentrations in waste gas streams by contacting the waste gas stream with a reducing agent selected from ammonia and urea and then oxidizing the lower NO_x's present in the waste gas streams to higher oxides with chlorine dioxide.

公告本

(1)

拾、申請專利範圍

1.一種移除含有 SO_x 的廢氣流中所含 NO_x 的方法，此廢氣流中含有低階和高階氧化物，此方法包含：

a) 形成還原劑(選自氨和尿素)和易氧化的氣體之混合物，其量爲有效量，會以預定量減低該廢氣流中之 NO_x 濃度；

b) 該混合物於一個點注入該廢氣流中，其中該含有 SO_x 的廢氣流溫度低於約 1600℉；

c) 移除存在於該廢氣流中之至少一部分 SO_x；

d) 有效量的二氧化氯與該廢氣流於前述步驟 c)的下游處混合，藉此將存在於該廢氣流中之至少一部分低階 NO_x 氧化成高階氧化物；及

e) 藉選自鹼溶液吸收、還原溶液吸收、以水滌氣、氨注射和催化性轉化的方法，移除至少一部分該高階氧化物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該廢氣流來自流化催化裂解程序單元("FCCU")，該 FCCU 具有再生器。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該混合物注入該 FCCU 產生的再生器廢氣中。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該易氧化的氣體選自烷烴、烯烴和芳族烴及它們的混合物、汽油、燃料油、含氧的烴、甲酸和草酸、含氮的烴、磺化的烴、一氧化碳和氫。

(2)

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該還原劑是氨。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該還原劑以 0.5 至 12 莫耳 / 莫耳 NO_x 的莫耳比注入。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中包含該易氧化的氣體和該還原劑的該混合物中，易氧化的氣體與還原劑的莫耳比是 1：1 至 50：1。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中包含該易氧化的氣體和該還原劑的該混合物中，易氧化的氣體與還原劑的莫耳比是 10：1 至 40：1。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中來自再生器的觸媒細粒存在於再生器廢氣中。

10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該混合物自介於再生器和一氧化碳燃燒 / 熱回收單元(COHRU)之間的點注入該再生器廢氣中。

11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該預定量是該程序流中的 NO_x 減低超過 30 體積%。

12. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中前述步驟 c)藉濕脫硫法(如：水滌氣、鹼滌氣、氧化鎂滌氣、氨滌氣)或乾脫硫法(如：使用氧化錳或活性碳)進行。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該 SO_x 藉濕氣體滌除法移除。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該二氧化氯與該廢氣流於燃燒單元的濕氣體滌氣裝置設備下游混合

。

15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該二氧化氯與該廢氣流於該濕氣體滌氣裝置的分離滾筒中混合。

16. 如申請專利範圍第 15 項之方法，其中該二氧化氯與該廢氣流於該濕氣體滌氣裝置的分離滾筒中使用該濕氣體滌氣分離滾筒的噴嘴混合。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中該二氧化氯先與去離子水混合，之後與該廢氣流混合。

18. 如申請專利範圍第 17 項之方法，其中額外量的去離子水與該二氧化氯混合，其中該額外量的去離子水吸收該高階氧化物。

柒、（一）、本案指定代表圖為：第____圖

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無